



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 987**

51 Int. Cl.:  
**C09K 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02725233 .7**

96 Fecha de presentación : **20.03.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1370624**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

54 Título: **Composición de tipo azeotrópico de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano.**

30 Prioridad: **21.03.2001 US 813501**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.05.2011**

73 Titular/es: **HONEYWELL INTERNATIONAL Inc.**  
**101 Columbia Road P.O. Box 2245**  
**Morristown, New Jersey 07960, US**

72 Inventor/es: **Cook, Kane, David;**  
**Tung, Hsueh, Sung y**  
**Singh, Rajiv, Ratna**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Composición de tipo azeotrópico de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano

y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano. Las composiciones de la invención no son útiles únicamente como intermedios en la producción de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, sino que también son útiles como refrigerantes, agentes soplantes y disolventes.

Antecedentes

10 En los últimos años, ha existido una preocupación universal debido a los efectos perjudiciales de los clorofluorocarburos completamente halogenados (CFC) sobre la capa de ozono de la tierra. Por consiguiente, se está realizando el esfuerzo a escala mundial de usar hidrocarburos sustituidos con flúor que contienen menos o ningún cloro como sustituyentes. En este sentido, se considera el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), un hidrofluorocarburo con un potencial de depleción de ozono cero, como un reemplazo de clorofluorocarburos tales como diclorodifluorometano en sistemas de refrigeración y triclorofluorometano como agente soplador. La producción de HFC, es decir, compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de interés para obtener productos deseables desde un punto de vista medioambiental que se puedan emplear como disolventes, agentes sopladores, refrigerantes, agentes limpiadores, propelentes para aerosoles, medios de transferencia de calor, productos dieléctricos, composiciones extintoras de fuego y líquidos de ciclo energético de trabajo. Hay constancia en la técnica de la producción de fluorocarburos, tales como HFC, haciendo reaccionar ácido fluorhídrico con diferentes compuestos hidrocarburos.

El HFC-245fa es muy conocido en la técnica y se puede preparar conforme al proceso descrito en la Patente de EE. UU. N.º 5.574.192, incorporada en su totalidad a la presente por referencia.

25 El documento US 6.187.976 describe la preparación de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235fa) útil como intermedio en la producción de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). También se describe la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) a partir de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235fa). Los ejemplos 7 y 8 describen mezclas no azeotrópicas del material de partida y el producto.

El documento US 5.574.192 se refiere a la preparación de HFC-245fa. Específicamente, se refiere a la fluoración de un compuesto de fórmula  $\text{CF}_y\text{Cl}_{3-y}\text{CH}_2\text{CHF}_w\text{Cl}_{2-w}$ .

30 El documento US 6.077.982 describe una síntesis de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, en la que una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y la impureza 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (R1233zd) se purifica y R-1233zd se elimina de la mezcla. Se describe la fotocloración de una mezcla que contiene HFC-245fa.

35 Se ha descubierto recientemente que un intermedio importante en la producción de HFC-245fa sustancialmente puro, es una mezcla azeotrópica o de tipo azeotrópico de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235fa). Este intermedio, una vez formado, se puede separar posteriormente en sus partes integrantes mediante técnicas de extracción o destilación con oscilación de presión, aunque tengan puntos de ebullición cercanos. El HFC-245fa y el HCFC-235fa tienen puntos de ebullición de 15,1 °C y 27,57 °C, respectivamente a 99 432 Pa (745,8 mmHg). Como alternativa, el HCFC-235fa se puede convertir en un hidrofluorocarburo más fluorado tal como 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa) que se puede separar del HFC-245fa por medios convencionales.

Resumen de la invención

40 En una realización, la invención proporciona composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico como las definidas en la reivindicación 1.

45 Se ha descubierto que una composición azeotrópica que consiste esencialmente en 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano tiene un punto de ebullición de 14,95 °C a una presión de aproximadamente 101 300 Pa (0 psig) y 515 000 Pa (60 psig). A una presión de aproximadamente 101 300 Pa (0 psig), la composición azeotrópica contiene aproximadamente 650 ppm de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano. A una presión de aproximadamente 170 300 Pa (10 psig), la composición azeotrópica contiene aproximadamente 23 ppm de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano.

Las composiciones de tipo azeotrópico de la invención consisten esencialmente en más de un 0 a aproximadamente un 5% en peso de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y de aproximadamente un 95 a menos de un 100% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. En una realización preferida, la invención proporciona composiciones de tipo azeotrópico que consisten esencialmente en aproximadamente un 1% en peso de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y aproximadamente un 99% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. Las composiciones de tipo azeotrópico de la invención tienen puntos de ebullición de aproximadamente  $14,95 \pm 0,15$  °C a una presión de aproximadamente 99 500 Pa (746 mmHg).

Se puede separar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano de una mezcla azeotrópica o de tipo azeotrópico de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano como la definida en la reivindicación 1, dicho proceso comprende, consiste esencialmente o consiste en los siguientes pasos:

(A) destilar una mezcla que comprende, consiste esencialmente o consiste en al menos una mezcla azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano a una primera presión para producir un primer flujo superior enriquecido en 1,1,1,3,3-pentafluoropropano o 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y un primer flujo inferior enriquecido en el otro componente; y

(B) redestilar el primer flujo superior a una segunda presión para producir un segundo flujo superior enriquecido en el componente enriquecido en el primer flujo inferior y un segundo flujo inferior enriquecido en el componente enriquecido en el primer flujo superior.

#### Descripción detallada

En un método de preparación de HFC-245fa, se fluoran reactivos precursores con ácido fluorhídrico. Los productos de reacción de tales precursores incluyen HFC-245fa, HF sin reaccionar y otros subproductos. Al eliminar los subproductos, se forma una composición binaria azeotrópica o de tipo azeotrópico de HFC-245fa y HCFC-235fa. Posteriormente, se dispone de esta composición binaria azeotrópica o de tipo azeotrópico para separarla en sus partes integrantes. Las composiciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico de HFC-245fa y HCFC-235fa también son útiles como recarga del reactor de fluoración. Así pues, por ejemplo, en un proceso para producir HFC-245fa, se puede recuperar una porción del HFC-245fa como una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de HFC-245fa y HCFC-235fa, y posteriormente se recarga el reactor con la composición.

El HFC-245fa forma mezclas de tipo azeotrópico y de tipo azeotrópico con HCFC-235fa. El estado termodinámico de un líquido queda definido por su presión, temperatura, composición del líquido y composición del vapor. En una composición de tipo azeotrópico auténtica, la composición del líquido y la fase vapor son esencialmente idénticas para un rango de temperatura y presión dado. En términos prácticos, esto quiere decir que los componentes no se pueden separar durante un cambio de fase. A los efectos de esta invención, una composición de tipo azeotrópico quiere decir que la composición se comporta como un auténtico azeótropo en términos de sus características de ebullición constante y su tendencia a no fraccionarse al hervir o evaporar. Durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido solo varía ligeramente, si es que varía. Esto se contrapone con las composiciones de tipo no azeotrópico en las que las composiciones del líquido y del vapor cambian sustancialmente durante la evaporación o condensación. Una forma para determinar si una mezcla candidata es de tipo azeotrópico conforme con las definiciones de esta invención, es destilar una muestra de esta en condiciones en las que se esperaría que se separara la mezcla en sus componentes individuales. Si la mezcla no es azeotrópica o no es de tipo azeotrópico, la mezcla se fraccionará, es decir, se separará en sus diferentes componentes de forma que el componente con el menor punto de ebullición se destile antes, y así sucesivamente. Si la mezcla es de tipo azeotrópico, se obtendrá una cantidad finita del primer corte de destilación que contiene todos los componentes de la mezcla y que tiene ebullición constante o se comporta como una única sustancia. Otra característica de las composiciones de tipo azeotrópico es que hay un rango de composiciones que contienen los mismos componentes en proporciones variables que son de tipo azeotrópico. Todas estas composiciones quedan contempladas por el término "de tipo azeotrópico" como se emplea en la presente. A modo de ejemplo, se sabe que a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente al igual que el punto de ebullición de la composición. Así pues, un azeótropo de dos componentes representa un tipo de relación excepcional pero con una composición variable dependiendo de la temperatura y/o la presión. Como consta en la técnica, el punto de ebullición de un azeótropo variará con la presión.

Como se emplea en la presente, un azeótropo es una mezcla líquida que presenta un punto de ebullición máximo o mínimo relativo a los puntos de ebullición de composiciones circundantes a la mezcla. Un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico es una mezcla de dos o más componentes diferentes, los cuales, cuando están en forma líquida a una presión dada, hervirán a una temperatura sustancialmente constante, dicha temperatura puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y proporcionará una composición del vapor esencialmente idéntica a la

composición del líquido que se está hirviendo. A los efectos de esta invención, se definen composiciones de tipo azeotrópico de forma que incluyan composiciones de tipo azeotrópico, lo cual quiere decir que una composición se comporta como un azeótropo, es decir, tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse al hervir o evaporar. Por lo tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma o es sustancialmente la misma que la composición del líquido original. De ahí que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido, si cambia, cambia únicamente de forma mínima o insignificante. Esto se contrapone con composiciones de tipo no azeotrópico en las que durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia de forma considerable. Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición del líquido es estable y que la composición del vapor situado encima de la composición que está en ebullición es esencialmente la de la composición del líquido que está en ebullición, es decir, esencialmente no se produce fraccionamiento de los componentes de la composición del líquido. Tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición de tipo azeotrópico pueden cambiar cuando el azeótropo o la composición del líquido de tipo azeotrópico se hierve a presiones diferentes. Así pues, un azeótropo o una composición de tipo azeotrópico se puede definir en términos de la relación que existe entre sus componentes o en términos de los rangos de composición de los componentes o en términos de los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición estable a una presión especificada.

La presente invención proporciona una composición como la definida en la reivindicación 1 que comprende cantidades eficaces de HFC-245fa y HCFC-235fa para formar una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico. "Cantidad eficaz" se refiere a una cantidad de cada componente que, cuando se combina con el otro componente, produce la formación de un azeótropo o una mezcla de tipo azeotrópico. Las composiciones de la invención preferentemente son azeótropos binarios que consisten esencialmente en combinaciones de únicamente HFC-245fa con HCFC-235fa.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

#### Ejemplo 1: Preparación de HFC-245fa

Se introducen aproximadamente 181 kg (400 libras) de catalizador de pentacloruro de antimonio en un reactor de 50 galones. La temperatura del reactor se incrementa hasta 95 °C. Aproximadamente 11,3 kg/hora (25 lbs/hora) de HCC-240fa, 6,8 kg/hora (15 lbs/hora) de HF y 0,91 kg/hora (2 lbs/hora) de cloro se introducen en el reactor de forma continua. El cloro se emplea para mantener el catalizador activo. La presión del reactor se mantiene a 28 600 Pa (200 psig). El flujo de producto contiene HFC-245fa, 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235fa), HF, HCl y subproductos orgánicos tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1-cloro-3,3,3-tetrafluoropropeno entre otros.

#### Ejemplo 2: Detección azeotrópica de HFC-245fa y HCFC-235fa

Empleando un ebulómetro comparativo automático se observaron indicios de la existencia de un azeótropo entre HFC-245fa y HCFC-235fa. Esta determinación se llevó a cabo observando que cuando se agregó el componente con un punto de ebullición más elevado (HCFC-235fa puro, p.eb. 27,57 °C a 99 432 Pa (745,8 mmHg) y 22 °C) al recipiente que contenía HFC-245fa (hierve a 14,95 °C a la misma presión), la temperatura en el recipiente disminuyó (entre 0,01 y 0,15 °C) respecto a una temperatura estable y nunca se recuperó. La disminución del punto de ebullición al agregar el componente con un punto de fusión más elevado demostró que se había formado un azeótropo. También se determinó que la cantidad de HCFC-235 en la composición azeotrópica es extremadamente pequeña (de 0 a 700 ppm).

#### Ejemplo 3: Separación de una mezcla de HFC-245fa/HCFC-235fa

Se introdujo una muestra de 500 g de una mezcla que contenía un 99 %p. de HFC-245fa y un 1%p. de HCFC-235fa en un alambique de 40 etapas. La muestra se destiló a presiones diferentes en condiciones de reflujo total. Los resultados se muestran en la Tabla I.

| Presión Pa (psig) | %p. de HCFC-235fa |
|-------------------|-------------------|
| 101 325 (0)       | 650 ppm           |
| 170 272 (10)      | 23 ppm            |
| 308 167 (30)      | 0                 |
| 515 010 (60)      | 0                 |

5

El hecho de que incluso a reflujo total, el HCFC-235fa, un líquido con un punto de fusión más elevado, apareciera en el destilado inicial demuestra que la mezcla es azeotrópica y la composición azeotrópica es de 650 ppm a 101 325 Pa (0 psig). Los resultados muestran que el azeótropo se descompone a presiones más elevadas (y temperaturas correspondientes) lo cual demuestra que la composición azeotrópica depende de la presión y se puede emplear una destilación dependiente de la presión para separarlos.

# REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o de tipo azeotrópico que consiste esencialmente en más de un 0 a aproximadamente un 5% en peso de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y de aproximadamente un 95 a menos de un 100% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, dicha composición tiene un punto de fusión de aproximadamente  $14,95 \pm 0,15$  °C a una presión de 101 300 Pa a 515 000 Pa.
2. La composición azeotrópica o de tipo azeotrópico de la reivindicación 1 que consiste esencialmente en aproximadamente un 1% en peso de 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano y un 99% en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
3. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, donde el 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano está presente en una cantidad de aproximadamente 650 ppm a aproximadamente 101 300 Pa (0 psig).
4. La composición azeotrópica de la reivindicación 1, donde el 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano está presente en una cantidad de aproximadamente 23 ppm a aproximadamente 170 300 Pa (10 psig).